

WPAT - (C) Derwent

AN - 1985-290509 [47]

XA - C1985-125808

TI - Laundering additives in tablet form - contg. granulated activator powder and polymeric disintegrators

DC - A97 D25 E19

PA - (HENK ) HENKEL KGAA

IN - CARCUDK FJ; KOSTER K; KRUSE H; PUCHTA R; WILSBERG HM

NP - 7

NC - 14

PN - DE3417820 A 19851114 DW1985-47 17p \*

AP: 1984DE-3417820 19840514

- JP60252699 A 19851213 DW1986-05

AP: 1985JP-0103614 19850514

- EP-170791 A 19860212 DW1986-07 Ger

AP: 1985EP-0105496 19850506

DSR: AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

- ES8607382 A 19861101 DW1987-01

AP: 1985ES-0543071 19850513

- US4642197 A 19870210 DW1987-08

AP: 1985US-0733669 19850513

- EP-170791 B 19880810 DW1988-32 Eng

DSR: AT BE CH DE FR GB IT LI NL

- DE3564286 G 19880915 DW1988-38

PR - 1984DE-3417820 19840514

CT - DE2263939; DE2535183; DE2857153

IC - C11D-003/30 C11D-007/54 C11D-017/00

AB - DE3417820 A

Laundry additives in tablet form are prep'd. by mixing and moulding a per-cpd. activator, and tablet forming aids by (a) granulating activator powder together with non-ionic tensides with n-contg. cpds. taken from ammonium cpds., fatty amine derivs. or aminopropionic acid derivs. comprising gps. with the tabletting process aids and opt. with water soluble salts of an alkane polyphosphonic acid, (b) powdering the granulate with a powder form adsorption agent, (c) spraying with a liquid binder, (d) drying to at most 6% water content, (e) adding a tablet disintegrating agent, (f) pressing the tablet in a form, wt., and density chosen to increase the washing efficiency, with the tablets completely and rapidly dissolved.

- Pref. 1-5wt.% of a granulating disintegrating agent is added and the dry granulate pressed at 500-1000 kg/sq. cm to a tablet with a diameter of more than 30 mm and length of 0.75-1.1 times the diameter amountint to at least 25 mm, with a density of 0.8-1.2 g/cc and a breaking strength of 6-12 kg. The dry granulate pref. contains 10-20wt.% of a tablet disintegrating agent or a mixt. of two such,

esp. a mixt. of crosslinked polyvinylpyrrolidone and/or cellulose ethers and/or swellable magnesium aluminium silicate.

- ADVANTAGE - The laundering additives have improved effectiveness for the removal of bleachable, fatty, oil or pigmented staining. They are rapidly and completely dissolved, easily measured and leave no residue after laundering.

#### EPAB- EP-170791 B

A process for the production of a washing additive in tablet form, in which an activator for per compounds and standard tabletting aids are mixed together and the resulting mixture is tabletted, characterised in that the powder-form activator is granulated and at the same time mixed together with nonionic surfactants, nitrogen-containing compounds from the group comprising quaternary ammonium compounds, fatty amine derivatives and aminopropionic acid derivatives, with the tabletting aids and, optionally, with the water-soluble salt of an alkane polyphosphonic acid, powdering the granulate with a finely divided inert material and/or a finely divided adsorbent, spraying it with a liquid binder, subsequently drying the granulate to a water content of at most 6% by weight and, after the addition of a tablet disintegrating agent, forming the granulate by compression under a pressure of  $5 \times 10^7$  to  $10^8$  Pa into tablets having a diameter of greater than 30 mm, a depth corresponding to 0.75 to 1.1 times their diameter, but at least 25mm, a density of from 0.8 to 1.2 g/cm<sup>3</sup> and a breaking strength of from 60 to 120 N, of which the shape, weight and density are selected in such a way that the tablets which weigh from 15 to 50g contain sufficient detergency-boosting ingredients for one load of washing i.e. contain 10 to 30g active ingredients in the following quantities: 2 to 30 parts by weight non-ionic surfactant, 0.5 to 20 parts by weight quaternary ammonium compound and/or fatty amine derivative and/or aminopropionic acid derivative, 2 to 30 parts by weight activator for per compounds, 0 to 5 parts by weight heavy-metal complexing agent, and the tablets are circulated by the pieces of laundry during the washing process so that they dissolve quickly and completely. (8pp)

#### - EP-170791 B

A process for the production of a washing additive in tablet form, in which an activator for per compounds and standard tabletting aids are mixed together and the resulting mixture is tabletted, characterised in that the powder-form activator is granulated and at the same time mixed together with nonionic surfactants, nitrogen-containing compounds from the group comprising quaternary ammonium compounds, fatty amine derivatives and aminopropionic acid derivatives, with the tabletting aids and, optionally, with the water-soluble salt of an alkane polyphosphonic acid, powdering the granulate with a finely divided inert material and/or a finely divided adsorbent, spraying it

with a liquid binder, subsequently drying the granulate to a water content of at most 6% by weight and, after the addition of a tablet disintegrating agent, forming the granulate by compression under a pressure of  $5 \times 10^7$  to  $10^8$  Pa into tablets having a diameter of greater than 30 mm, a depth corresponding to 0.75 to 1.1 times their diameter, but at least 25mm, a density of from 0.8 to 1.2 g/cm<sup>3</sup> and a breaking strength of from 60 to 120 N, of which the shape, weight and density are selected in such a way that the tablets which weigh from 15 to 50g contain sufficient detergency-boosting ingredients for one load of washing i.e. contain 10 to 30g active ingredients in the following quantities: 2 to 30 parts by weight non-ionic surfactant, 0.5 to 20 parts by weight quaternary ammonium compound and/or fatty amine derivative and/or aminopropionic acid derivative, 2 to 30 parts by weight activator for per compounds, 0 to 5 parts by weight heavy-metal complexing agent, and the tablets are circulated by the pieces of laundry during the washing process so that they dissolve quickly and completely. (8pp)

USAB- US4642197 A

Washing-additive in tablet form contains (i) 2-30 wt.% of 1 or more activator for per cpds.; (ii) 2-30 wt.% of 1 or more nonionic surface-active cpd.; (iii) 0.5-20 wt.% of 1 or more surface-active quat. ammonium cpds., fatty amine cpd., and/or aminopropionic acid cpd.; (iv) 0-5 wt.% of 1 or more water-sol. salt of an alkane polyphosphonic acid; and (v) 0-5 wt.% of 1 or more foam regulator; as active ingredients per tablet.

- Prodn. comprises (a) granulating (i) while simultaneously mixing (ii)-(v) with it and other tabletting aids; (b) powdering granulate obtd. with a powdery adsorbent; (c) spraying this with a liq. cane sugar or sorbitol binder; (d) drying to water content of 6 wt.% or less; (e) mixing the dried free-flowing granulate formed with 1 or more tablet disintegrating agent; and (f) compressing prod. into tablets.

- ADVANTAGE - Have dia. more than 30 mm, depth 0.75-1.1 times their dia. (but 25 mm or more), a density of 0.8-1.2 g per cub.cm., wt. of 15-50 g; and breaking strength of 6-12 kg. Tablet contains detergency-boosting ingredients for 1 load of washing. (6pp)8

MC - CPI: A12-W12A D11-A01A D11-B D11-B01 D11-B10 D11-D02 E10-A22 E10-B02E  
E10-B03B E10-B04D E10-E04M

UP - 1985-47

UE - 1986-05; 1986-07; 1987-01; 1987-08; 1988-32; 1988-38

JUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift

⑪ DE 3417820 A1

⑬ Int. Cl. 4:

C11D 17/00

C 11 D 3/30

⑭ 7047

⑯ Anmelder:

Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑰ Erfinder:

Kruse, Hans, 4052 Korschenbroich, DE; Köster,  
Klaus, Dr., 4018 Langenfeld, DE; Carduck,  
Franz-Josef, Dr., 5657 Haan, DE; Wilsberg,  
Heinz-Manfred, 5000 Köln, DE; Puchta, Rolf, Dr., 5657  
Haan, DE

⑲ Verfahren zur Herstellung eines Waschzusatzes in Tablettenform

Ein pulverförmiger Aktivator für Perverbindungen wird zusammen mit nichtionischen Tensiden, mit bestimmten stickstoffhaltigen Verbindungen und gegebenenfalls mit dem wasserlöslichen Salz einer Alkanpolyphosphonsäure unter Vermischen granuliert. Das so erhaltene Granulat wird mit einem pulverförmigen Adsorptionsmittel bepudert und mit einem flüssigen Bindemittel besprühlt. Das auf einen Wassergehalt von höchstens 8 Gew.-% getrocknete Granulat wird dann nach Zugabe eines Tabletzensprengmittels unter speziellen Bedingungen zu Tabletten mit besonderen Eigenschaften verpreßt. Die Tabletten bewirken bei Zusatz zu einer Waschlauge, die ein übliches Waschmittel enthält, eine verbesserte Entfernung von fettigen/öligen, Pigment- und bleichbaren Verschmutzungen.

DE 3417820 A1

DE 3417820 A1

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Herstellung eines Waschzusatzes in Tabllettenform, bei dem man einen Aktivator für Perverbindungen und übliche Tablettierungshilfsmittel miteinander vermischt und formt, dadurch gekennzeichnet, daß man den pulverförmigen Aktivator zusammen mit nitionischen Tensiden, mit stickstoffhaltigen Verbindungen aus der quartären Ammoniumverbindungen, Fettaminderivate bzw. Aminopropionsäurederivate umfassenden Gruppe mit den Tablettierungshilfsmitteln und gegebenenfalls mit dem wasserlöslichen Salz einer Alkanpolyphosphonsäure unter Vermischen granuliert, das Granulat mit einem pulverförmigen Adsorptionsmittel bepudert und mit einem flüssigen Bindemittel besprüht, anschließend das Granulat auf einen Wasser gehalt von höchstens 6 Gew.-% trocknet und hieraus nach Zugabe eines Tablettensprengmittels Tabletten, deren Form, Gewicht und Dichte so gewählt wird, daß die Tabletten einen für einen Waschgang ausreichenden Gehalt an waschkraftsteigernden Wirkstoffen aufweisen und die Tabletten von den Wäschestücken während des Waschvorganges mit umgewälzt werden, so daß die Tablletten sich schnell und vollständig auflösen, preßt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man vor der Bildung des Granulats 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Granulat ohne Schutzschicht, eines Granulat-Sprengmittels zusetzt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man dem getrockneten Granulat vor dem Verpressen 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Granulat, eines Tablettensprengmittels, vorzugsweise eines Gemisches aus zwei verschiedenen Tablettensprengmitteln, insbesondere eines Gemisches aus vernetztem Polyvinylpyrrolidon und/oder Celluloseethern und/oder quellfähigem Magnesiumaluminumsilikat, zusetzt.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man im Fall der Zumischung von zwei verschiedenen Tablettensprengmitteln vernetztes Polyvinylpyrrolidon im Gemisch mit Celluloseethern und/oder quellfähigem Magnesiumaluminumsilikat im Gewichtsverhältnis 8 : 1 bis 2 : 1 zusetzt.
- 15 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man aus dem getrockneten Granulat bei einem Druck von 500 bis 1000 kp/cm<sup>2</sup> Tabletten mit einem Durchmesser von mehr als 30 mm und einer Höhe, die das 0,75- bis 1,1-fache des Tablettendurchmessers, wenigstens aber 25 mm beträgt, mit einer Dichte von 0,8 bis 1,2 g pro cm<sup>3</sup> und einer Bruchfestigkeit von 6 bis 12 kg verpreßt.
- 20 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man wenigstens einen Aktivator für Perverbindungen mit wenigstens einem C<sub>12</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkoholethoxylat, mit wenigstens einer stickstoffhaltigen Verbindung aus der quartären Ammoniumverbindungen mit einem C<sub>10</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl- oder Alkenylrest und im übrigen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylresten, Anlagerungsprodukte von 1 bis 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines primären Fettamins mit einem C<sub>10</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkyl- oder Alkenylrest, β-Aminoalkyl- oder alkenylpropionsäure-Natrium-
- 25
- 30
- 35

...

salz der Formel R-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COONa, in der R einen  
 C<sub>10</sub> - bis C<sub>16</sub> -Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, umfas-  
 senden Gruppe und gegebenenfalls mit einer wäßrigen  
 Lösung eines Salzes einer Alkanpolyphosphonsäure unter  
 5 Vermischen granuliert.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch  
 gekennzeichnet, daß man die Granulatbildung unter Zu-  
 gabe eines oder mehrerer wasserunlöslicher oder was-  
 serlöslicher pulveriger Trägermaterialien für die  
 10 flüssigen oder pastösen Wirkstoffbestandteile vor-  
 nimmt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch  
 15 gekennzeichnet, daß man das Granulat so mit einem  
 feindispersen inertem Material und/oder einem feintei-  
 ligen Adsorptionsmittel bepudert und mit einer Zucker-  
 lösung, vorzugsweise mit einer Rohrzucker- oder Sor-  
 bitlösung besprührt, daß das Granulat nach dem Trocknen  
 20 auf einen Wassergehalt von höchstens 6 Gew.-% mit Luft  
 mit einer Temperatur von höchstens 90 °C gut riesel-  
 fähig ist und eine äußere Schicht aus im wesentlichen  
 inertem Material und/oder Adsorptionsmittel und Zucker  
 aufweist.
- 25
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch  
 gekennzeichnet, daß man ein nichtionisches Tensid vom  
 Typ Fettalkohol- oder insbesondere Oxoalkoholethoxylat  
 mit 12 bis 18, vorzugsweise 14 bis 15 Kohlenstoffato-  
 men und 3 bis 10, vorzugsweise 6 bis 8 und insbeson-  
 dere etwa 7 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol verwen-  
 det.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man eine quartäre von Ammoniak abgeleitete Ammoniumverbindung mit einem C<sub>10</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl- oder Alkenylrest, vorzugsweise einem C<sub>10</sub>- bis C<sub>16</sub>- und insbesondere einem C<sub>14</sub>-Alkyl- oder Alkenylrest und im Übrigen drei Methylgruppen, vorzugsweise Tetradecyltrimethylammoniumbromid verwendet.
- 10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man ein wasserlösliches Salz von Alkanpolyphosphonsäuren aus der Gruppe der Phosphonooalkanpolyphosphonsäuren und der amino- und hydroxysubstituierten Alkanpolyphosphonsäuren, insbesondere Alkalialze der Amino-tris-(methylenphosphonsäure), Di-methylaminomethandiphosphonsäuren, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Phosphonoethan-1,2-dicarbonsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure und vorzugsweise das Hexanatriumsalz der Ethylenediaminetetramethylene-phosphonsäure verwendet.

25

30

4000 Düsseldorf, den 11.05.1984  
Henkelstraße 67

5

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente  
Dr. Ms/Ne

P a t e n t a n m e l d u n g  
D 7047

"Verfahren zur Herstellung eines Waschzusatzes in  
Tablettenform"

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Her-  
stellung eines Waschzusatzes mit Wirkstoffen zur Ver-  
besserung der Auswaschbarkeit von bleichbaren Anschmut-  
zungen, von fett- oder ölartigen Anschmutzungen und von  
Pigmentverschmutzungen, wobei der Waschzusatz bei der  
Herstellung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in Form  
einer Tablette erhalten wird.

Tablettenförmige Waschzusätze sind seit langem bekannt.  
Als Wirkstoffe enthalten die Waschzusatz-Tabletten häufig  
allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen und  
üblichen Tablettierungshilfsmitteln einen Bleichaktivator für Perverbindungen. Ein solches Produkt ist bei-  
spielsweise in der DE-OS 22 63 939 beschrieben. Bleichaktivatoren bewirken im Zusammenspiel mit den in den moder-  
nen Universalwaschmitteln normalerweise vorhandenen Per-  
verbindungen eine verbesserte Entfernung von bleichbaren  
Flecken. Die Waschmittel enthalten zwar in der Regel ne-  
ben Perverbindungen auch Bleichaktivatoren; bei der Lage-  
rung der Waschmittel, die gleichzeitig Perverbindungen  
und Aktivatoren enthalten, treten aber häufig dadurch  
Schwierigkeiten auf, daß der Bleichaktivator vorzeitig  
auf die Perverbindungen einwirkt und es so zu einem

...

Wirkungsverlust der Perverbindungen kommen kann. Bei der Wäsche von stark verschmutzter Kleidung, wie beispielsweise Berufskleidung, wird außer auf eine einwandfreie Entfernung von bleichbaren Anschmutzungen auch auf die

- 5 Entfernung von fett- oder ölartigen Verschmutzungen und von Pigmentverschmutzungen Wert gelegt. Zur Verbesserung der Entfernung der genannten Schmutzarten sind daher auch Waschzusätze beschrieben worden, die außer einem Bleichaktivator zusätzlich nichtionische Tenside, bestimmte
- 10 quartäre Ammoniumverbindungen zur Waschkraftverstärkung und gegebenenfalls organische Phosphonsäurederivate enthalten (siehe DE-OS 28 57 153). Die zuletzt genannte Patentanmeldung betrifft Waschzusätze, bei denen die genannte Wirkstoffkombination auf einem flexiblen Träger
- 15 aufgetragen ist. Der mit Wirkstoffen beladene Träger wird beim Waschen der Wäsche mit in die Waschmaschine gegeben, wo er im Laufe des Waschvorganges seine Wirkung entfällt. Nach Beendigung des Waschvorganges verbleibt der flexible Träger für die Wirkstoffe in der Wäsche und muß
- 20 aus dieser aussortiert werden.

Tablettenförmige Waschzusätze sind häufig empfindlich gegenüber mechanischer Beanspruchung oder sie lösen sich nicht schnell genug oder nur unvollständig auf, wenn man

- 25 die Tablettenzusammensetzung und -herstellung so wählt, daß die Tabletten mechanisch ausreichend stabil sind. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines Waschzusatzes in Tablettenform, bei dem man einen Aktivator für Perverbindungen und
- 30 übliche Tablettierungshilfsmittel miteinander vermischt und formt, bereitzustellen. Der erfindungsgemäße Waschzusatz soll die Wirkstoffe in aufeinander abgestimmten Mengenverhältnissen und in der auf das Fassungsvermögen

...

einer Waschmaschine abgestimmten Menge enthalten und nach dem Waschen nicht aus der Wäsche aussortiert werden müssen. Der Waschzusatz soll zudem so stabil sein, daß man ihn bequem handhaben kann; er muß sich außerdem in 5 der Waschflotte rasch und vollständig auflösen.

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man den pulverförmigen Aktivator zusammen mit nichtionischen Tensiden, mit stickstoffhaltigen Verbindungen aus der 10 quartären Ammoniumverbindungen, Fettaminderivate bzw. Aminopropionsäurederivate umfassenden Gruppe, mit den Tablettierungshilfsmitteln und gegebenenfalls mit dem wasserlöslichen Salz einer Alkanpolyphosphonsäure unter Vermischen granuliert, das Granulat mit einem pulverförmigen Adsorptionsmittel bepudert und mit einem flüssigen Bindemittel besprührt, anschließend das Granulat auf einen Wassergehalt von höchstens 6 Gew.-% trocknet und hieraus nach Zugabe eines Tablettensprengmittels Tabletten, deren Form, Gewicht und Dichte so gewählt wird, daß die Ta- 15 bletten einen für einen Waschgang ausreichenden Gehalt an waschkraftsteigernden Wirkstoffen aufweisen und die Ta- bletten von den Wäschestücken während des Waschvorganges mit umgewälzt werden, so daß die Tabletten sich schnell und vollständig auflösen, preßt. Durch die erfindungsge- 20 mäßen Verfahrensmerkmale wird gewährleistet, daß die Ta- blette einerseits eine Stabilität aufweist, die verhin- dert, daß die Tablette vor dem Gebrauch in der Waschma- schine zerfällt. Andererseits weisen erfindungsgemäß her- 25 gestellte Waschzusätze in der Waschmaschine eine aus- reichende Auflösicherheit auf. Die Verfahrensmaßnahmen bewirken außerdem, daß man Tabletten erhält, die auch in der feuchten Luft einer Waschküche eine einwandfreie La- gerung über längere Zeit gewährleisten. Durch das Bepu- 30 dern und das Besprühen des Granulats mit einem flüssigen Bindemittel wird außerdem bewirkt, daß die Oberfläche des die Wirkstoffe enthaltenden Granulats weitgehend oder 35 vollständig abgedeckt ist.

...

Bei der erfindungsgemäßen Herstellung des Waschzusatzes stellt man zunächst ein die Wirkstoffe enthaltendes Granulat her, das gegebenenfalls zusätzlich ein wasserlösliches oder wasserunlösliches pulveriges Trägermaterial für

- 5 die flüssigen oder pastösen Wirkstoffbestandteile und gegebenenfalls ein Granulat-Sprengmittel enthält. Dieses Granulat enthält also bereits alle Wirkstoffe und darüber hinaus noch Hilfsmittel, die der sicheren Herstellung und Handhabung dienen.

10

Die Herstellung des Granulats kann nach bekannten Granulierverfahren erfolgen, beispielsweise in einem Mischer oder in der Wirbelschicht. Bewährt hat sich ein Mischer der Fa. Lödige, Paderborn, Bundesrepublik Deutschland. In

- 15 einem solchen Mischer sprüht man vorzugsweise die flüssigen bzw. gelösten bzw. durch Erwärmen verflüssigten Wirkstoffe bzw. Hilfsstoffe auf die pulvelförmigen Wirkstoffe bzw. Hilfsstoffe auf. Es bildet sich dabei ein Granulat aus, das alle Wirkstoffe, auf die später näher eingegan-  
20 gen wird, und einige Hilfsstoffe, wie z. B. Trägerstoffe für flüssige Bestandteile und/oder 1 bis 5 Gew.-% eines Granulat-Sprengmittels, bezogen auf das Granulat ohne Schutzschicht, enthält. Die Zugabe eines Granulat-Spreng-  
mittels bewirkt einen schnelleren Zerfall des Granulat-

- 25 Korns in der Waschflotte und ist daher bevorzugt. In vielen Fällen ist ein Nachmischen von bis zu 30 Sekunden Dauer nach der Granulatbildung zweckmäßig; längeres Nachmischen als maximal 30 Sekunden führt häufig zu breiigen Produkten. Das fertige Granulat, das keine oder nur ge-  
30 ringe Mengen an staubfeinen Anteilen enthalten sollte, bestäubt man dann mit einem feinteiligen inerten Mate-  
rial und/oder einem feinteiligen Adsorptionsmittel, bei-  
spielsweise hochdisperse Kieselsäure und/oder Stärke,  
z. B. Kartoffelstärke und sprüht dann ein flüssiges Bin-  
35 demittel, beispielsweise eine Zuckerlösung, auf. Dadurch

...

umhüllt man das Wirkstoffgranulat mit einer nach dem Trocknen weitgehend oder vollständig geschlossenen Schutzschicht aus Bindemittel und Zucker. Das Trocknen des so behandelten Granulats auf einen Wassergehalt von 5 höchstens 6 Gew.-% ist erforderlich, um das Granulat gut rieselfähig, d. h., einwandfrei den Preßwerkzeugen zu führen zu machen. Das Trocknen ist ferner erforderlich um ein Verkleben an den Tabletten-Preßwerkzeugen zu verhindern, ferner um auch nach der Lagerung gutlösliche 10 Tabletten zu erhalten. Zweckmäßigerweise trocknet man beispielsweise in der Wirbelschicht bei maximal 90 °C Lufttemperatur. Nun erfolgt die Zugabe eines Tabletten-sprengmittels zu dem getrockneten Granulat, wobei sich Kombinationen von zwei verschiedenen Tablettensprengmit- 15 teln besonders bewährt haben. Die Zugabe eines Tablettensprengmittels bewirkt einen schnellen Zerfall der Tablette in das Granulat, wenn die Tablette in Kontakt mit der Waschflotte kommt. Nach dem Abmischen mit Tablettensprengmittel erfolgt das Verpressen zu Tabletten. Die 20 Preßwerkzeuge sind zweckmäßigerweise poliert, um ein Verkleben zu verhindern. Vorteilhaft ist aber die Verwendung von Preßwerkzeugen, die mit einer Antihaftschicht be- schichtet sind. Die Preßbedingungen und die Zusam- 25 mension der Tabletten gewährleisten die mechanische Sta- bilität einerseits und den raschen Zerfall der Tabletten bei der Anwendung andererseits.

An Wirkstoffen enthält das Verfahrensprodukt ein Gemisch aus wenigstens einem Aktivator für Perverbindungen, we- 30 nigstens einem C<sub>12</sub> - bis C<sub>18</sub>-Alkoholethoxylat, wenigstens einer stickstoffhaltigen Verbindung aus der quartären Ammoniumverbindungen mit einem C<sub>10</sub> - bis C<sub>20</sub>-Alkyl- oder Alkenylrest und im übrigen C<sub>1</sub> - bis C<sub>4</sub>-Alkylresten, Anla- gerungsprodukte von 1 bis 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol 35 eines primären Fettamins mit einem langkettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen, β-Ami-noalkyl- oder -alkenylpropionsäure-Natriumsalz der ...

Formel R-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COONa, in der R einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere 12 bis 14 Kohlenstoffatomen bedeutet, umfassenden Gruppe; das man gegebenfalls mit einer wässrigen Lösung eines

5 wasserlöslichen Salzes einer Alkanpolyphosphonsäure granulierte. Die Herstellung eines Granulats mit den genannten Wirkstoffen ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

- 10 Als Aktivator für Perverbindungen sind N-Acyl- und O-Acylverbindungen geeignet. Besonders bewährt haben sich Acetylverbindungen. Beispiele hierfür sind Tetraacetyl-glykouril oder Pentaacetylglucose oder insbesondere Tetraacetylethylendiamin. In Verbindung mit Perverbindungen
- 15 der gebräuchlichen Vollwaschmittel, insbesondere mit dem üblicherweise verwendeten Perborat, führen die genannten Bleichaktivatoren zu einer verbesserten Entfernung bleichbarer Textilverschmutzungen.
- 20 Als nichtionische Tenside kommen vor allem Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fett- oder insbesondere Oxo-alkohole infrage, die 12 bis 18, vorzugsweise 14 bis 15 Kohlenstoffatome aufweisen. Die besten Wirkungen erzielt man mit Oxoalkohol-Ethoxylaten, die 3 bis 10, vorzugsweise 6 bis 8 und insbesondere etwa 7 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol enthalten. In vielen Fällen ist es zweckmäßig, Schaumregulatoren zuzusetzen; meistens muß die Schaumentwicklung gedämpft werden. Geeignete Schaumdämpfungsmittel sind beispielsweise die bekannten Silikonöle. Durch den Gehalt der erfundungsgemäß Waschzusätze an nichtionischen Tensiden wird vor allem die Entfernung von fett- oder ölartigen Verschmutzungen beim Waschen gefördert.
- 25
- 30

...

Der Verbesserung der Entfernung von Pigmentverschmutzungen aus Textilien dient der Gehalt der erfindungsgemäßen Mittel an bestimmten stickstoffhaltigen Verbindungen, beispielsweise an quartären Ammoniumverbindungen und/

5 oder primären Fettaminen und/oder den Verbindungen der Formel R-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COONa; Geeignete quartäre Ammoniumverbindungen enthalten als langkettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 20, vorzugsweise Alkylgruppen mit 10 bis 16 und insbesondere etwa 14 Kohlenstoffatomen. Im

10 Übrigen enthalten die geeigneten quartären Ammoniumverbindungen 3 gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Insbesondere handelt es sich bei diesen kurzen Alkylgruppen um Methylgruppen. Eine besonders gut geeignete und daher bevorzugte quartäre Ammoniumverbindung ist Tetradecyltrimethylammoniumbromid. Die

15 quartäre Ammoniumverbindung kann ganz oder teilweise durch das oben genannte Fettamin-Ethoxylat ersetzt werden. Ein Beispiel für ein besonders gut geeignetes Fettamin-Ethoxylat ist das Anlagerungsprodukt von 2 Mol Ethy-

20 lenoxid an primäres Kokosalkylamin; dieses Produkt ist daher ebenfalls bevorzugt. Anstelle oder gemeinsam mit der quartären Ammoniumverbindung und dem Fettaminderivat kann auch eine Verbindung der Formel R-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COONa eingesetzt werden. Bevorzugt ist eine Verbindung, in der

25 R ein Kokosalkylrest ist.

Zur Komplexierung von störenden Schwermetallionen enthält der Waschzusatz zweckmäßigerweise geringe Mengen von Chelatbildnern. Besonders geeignet haben sich hierfür

30 wasserlösliche Salze von Alkanpolyphosphonsäure aus der Gruppe der Phosphonoalkanpolycarbonsäuren und der amino- und hydroxysubstituierten Alkanpolyphosphonsäuren, insbesondere die Alkalosalze der Amino-tris-(methylenphosphonsäure), Dimethylenaminomethandiphosphonsäuren, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Phosphonoethan-1,2-dicarbon-

...

säure, 2-Phosphonobutan-1,2,3-tricarbonsäure und insbesondere das Hexanatriumsalz der Ethylendiaminotetramethylenphosphonsäure.

- 5 Aus den genannten Wirkstoffen stellt man das Granulat her, indem man auf die Feststoffe, d. h. auf den Bleichaktivator und die quartäre Ammoniumverbindung, denen man gegebenenfalls als pulveriges Trägermaterial für die flüssigen oder pastösen Wirkstoffe beispielsweise hoch-
- 10 disperse Kieselsäure und Granulatsprengmittel zugemischt hat, die flüssigen bzw. verflüssigten oder gelösten Wirkstoffe, d. h. das nichtionische Tensid und gegebenenfalls den in Wasser gelösten Schwermetallkomplexbildnern aufsprüht. Ein als Granulatbestandteil geeignetes Sprengmittel ist beispielsweise quellfähiges Magnesiumaluminiumsilikat.

Der Gehalt des Granulats an Sprengmittel liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 5 Gew.-% und an Trägermaterial im Bereich von 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Granulat ohne Schutzschicht.

- 20
- 25 Um beim Verpressen Tabletten mit der erforderlichen Bruchfestigkeit zu erhalten und um einen Austritt des nichtionischen Tensids und gegebenenfalls der übrigen Wirkstoffe aus dem Granulatkorn beim Verpressen zu verhindern, überzieht man die Granulatkörner mit einer Schutzschicht. Man bestäubt hierzu das Granulat mit dem genannten feinteiligen inerten Material und/oder dem
- 30 feinteiligen Adsorptionsmittel, besprüht das bestäubte Granulat mit einer wässrigen Zuckerlösung, insbesondere Rohrzucker- oder Sorbitlösung und trocknet das Granulat. Das Granulat enthält etwa 50 bis 90 Gew.-% Wirkstoffe; der Rest sind Hilfsstoffe. Das Schüttgewicht des über ein 2 mm-Sieb gesiebten Granulats liegt bei 600 bis 700 g pro Liter.

...

Das mit einer Schutzschicht überzogene und getrocknete Granulat wird vorzugsweise mit 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Granulat, eines Tablettensprengmittels, vorzugsweise eines Gemisches aus zwei verschiedenen Tablettenspreng-  
 5 mitteln, insbesondere eines Gemisches aus vernetztem Polyvinylpyrrolidon und/oder Celluloseethern und/oder quellfähigem Magnesiumaluminumsilikat vermischt. Die Wirkung eines einzelnen Tablettensprengmittels kann durch Zusatz von bis zu 7 Gew.-% (bezogen auf das Tablettengewicht) eines Alkalosalzes kurzkettiger organischer Mono- oder Polycarbonsäuren, z. B. Na-Aacetat oder Na-Citrat gesteigert werden. Im Fall der bevorzugten Zugabe eines Polyvinylpyrrolidon enthaltenden Tablettensprengmittelgemischs ist ein Gewichtsverhältnis von Polyvinylpyrrolidon  
 10 zu dem zweiten Tablettensprengmittel im Bereich von 8 : 1  
 15 bis 2 : 1 besonders bevorzugt.

Die Tablettenherstellung erfolgt, indem man aus dem getrockneten Granulat bei einem Druck von 500 bis 1000 kp/cm<sup>2</sup> Tabletten mit einem Durchmesser von mehr als 30 mm und einer Höhe, die das 0,75- bis 1,1-fache des Tablettendurchmessers, wenigstens aber 25 mm beträgt, mit einer Dichte von 0,8 bis 1,2 g pro cm<sup>3</sup> und einer Bruchfestigkeit von 6 bis 12 kg verpreßt.  
 20  
 25 Zum Verpressen des Granulats sind die bekannten Exzenter- und Rundläuferpressen geeignet, sofern sie bei den oben angegebenen Tablettenabmessungen ein Verdichtungsverhältnis von ca. 2,2 : 1 bis 1,8 : 1 erreichen. Die 15 bis 30 50 g schweren Tabletten enthalten ca. 10 bis 30 g Wirkstoffe in folgenden Mengenverhältnissen:  
 2 bis 30 Gew.-Teile nichtionisches Tensid,  
 0,5 bis 20 Gew.-Teile quartäre Ammoniumverbindung und/oder Fettaminderivat und/oder Verbindungen der Formel  
 35 R-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COONA,  
 2 bis 30 Gew.-Teile Aktivator für Perverbindungen,  
 0 bis 5 Gew.-Teile Schwermetallkomplexbildner.

B E I S P I E L EBeispiel 1

In einem 130 l Lödige-Mischer wurden 5,16 kg Tetraacetyl-  
 5 ethylendiamin, 1,9 kg Tetradecyltrimethylammoniumbromid,  
 2,2 kg hochdisperse Fällungskieselsäure und 0,4 kg  
 Magnesiumaluminumsilikat unter ständigem Mischen mit  
 einer Flüssigkeit aus 5,16 kg  $C_{14}/C_{15}$ -Oxoalkohol mit 7  
 Mol Ethylenoxid, 1,3 kg einer 33 gewichtsprozentigen  
 10 wässrigen Lösung des Hexanatriumsalzes der Ethylendiamino-  
 tetramethylenphosphonsäure und 0,26 kg eines schäumfähig-  
 pfenden Silikonöls besprüht. Nach einem 30 Sekunden dau-  
 ernden Nachmischen erhielt man ein gleichmäßiges Granu-  
 lat, das sich "fettig" anfühlte. Unter weiterem Mischen  
 15 gab man 0,9 kg hochdisperse Kieselsäure und 1,08 kg fein-  
 teilige Kartoffelstärke hinzu; damit überzog man die  
 Granulatoberfläche. Auf das Granulat sprühte man an-  
 schließend 1,62 kg einer wässrigen 70 gewichtsprozentigen  
 Sorbitlösung zu und trocknete 3 Minuten lang mit Luft von  
 20 50 bis 60 °C; der Wassergehalt des Granulats betrug  
 5 Gew.-%.

Das getrocknete Granulat vermischte man anschließend  
 schonend mit soviel vernetztem Polyvinylpyrrolidon (PVP)  
 25 und Na-Carboxymethylcellulose (CMC) als Tablettenspreng-  
 mittel, daß auf 80 Gew.-Teile Granulat 15 Gew.-Teile PVP  
 und 5 Gew.-Teile CMC entfallen. Diese Vermischung erfolg-  
 te in einem Patterson-Kelley-Cron-Flow- Blender. Man er-  
 hielt ein beschichtetes Granulat mit einem Schüttgewicht  
 30 von 535 g pro Liter.

...

In einer Excenterpresse erfolgte mit unbeschichtetem poliertem Preßwerkzeug die Pressung von 35 mm-Tabletten. Die Tabletten mit einer Höhe von 29,5 mm waren 28,5 g schwer und wiesen eine Bruchfestigkeit von 10 kg auf, die 5 wie folgt bestimmt wurde:

In einem Tension und Compression Tester der Fa. Chatillon wurde die Tablette auf eine Matrize mit einer Fräseung, die etwas kleiner als der Tablettendurchmesser ist, ge-10 legt. Die Matrize wurde auf einem Amboß mit motorischer Kraft gegen ein Dynamometer mit keilförmiger Schneide bewegt. Die Bewegung wurde bis zum Bruch der Tablette fortgesetzt. Die beim Bruch der Tablette abgelesene Kraft ist die Bruchfestigkeit in kg. Diese Methode der Bestim-15 mung der Bruchfestigkeit ist in W.A. Ritschel, "Die Tablette", Edition Cantor KG, Aulendorf in Württemberg, 1960, Seite 312 und 313 näher beschrieben.

Die erhaltenen Tabletten lösten sich innerhalb von 20 6 Minuten in einem Waschgang mit 30 °C-Waschprogramm (Miele-Waschautomat, Typ 430) rückstandslos auf. Die damit gewaschene angeschmutzte Wäsche war trotz 2/3-Soll-Dosierung eines Billigwaschmittels deutlich sauberer als ohne Zusatz einer Waschkraftverstärker-25 tablette.

...

Beispiel 2

Verwendete man das Grundgranulat von Beispiel 1 und bestäubte 85 Gew.-Teile mit 10 Gew.-Teilen Polyvinylpyrrolidone und 5 Gew.-Teilen quellfähigem Magnesiumaluminumsilikat, erhielt man aus dem Granulat (Schüttgewicht ca. 600 g pro Liter), 30 g schwere Tabletten mit einer Bruchfestigkeit von ca. 8 kg. Nach 10 Minuten sind diese Tabletten in der Waschmaschine rückstandslos aufgelöst.

10

Beispiel 3

Vermischte man wie in den vorangegangenen Beispielen 83 Gew.-Teile Grundgranulat mit 12 Gew.-Teilen Polyvinylpyrrolidon und 5 Gew.-Teilen wasserfreiem Natriumacetat, erhielt man ein Produkt mit einem Schüttgewicht von 580 g pro Liter; dieses Produkt ergab, mit beschichteten Werkzeugen verpreßt, 27,5 g schwere Tabletten mit einer Bruchfestigkeit von 10 kg, die sich in der Waschmaschine 20 in 5 Minuten rückstandslos auflösten.

...

25

30